

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019217

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-426440  
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年12月24日

出願番号  
Application Number: 特願2003-426440

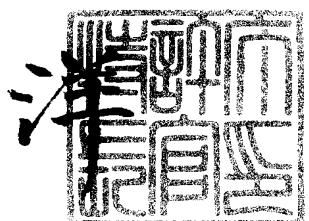
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号  
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人  
Applicant(s): 日本合成化学工業株式会社

2005年4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2003-069  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 29/04  
B32B 27/28

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社  
水島事業所内

【氏名】 大西 英史

【特許出願人】  
【識別番号】 000004101  
【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社  
【代表者】 平井 良明  
【電話番号】 072-643-2207  
【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 知的財産グループ

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 061012  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）とポリアミド系樹脂（B）を含有する層（I）とこれに直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂（C）の層（II）を含み、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）がナトリウム塩（M1）および2価の金属塩（M2）を含有し、該ナトリウム塩（M1）および2価の金属塩（M2）の含有量比（M1/M2）が金属重量換算で0.01～1.5で、さらにリン化合物をリン換算で3～50 ppm、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～1000 ppm含有してなることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

ナトリウム塩（M1）および2価の金属塩（M2）の含有量比（M1/M2）が金属重量換算で0.02～5であることを特徴とする請求項1記載の積層体。

【請求項 3】

ポリアミド系樹脂（B）が末端調整ポリアミド系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の積層体。

【請求項 4】

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）がさらにホウ素化合物を含有することを特徴とする請求項1～3いずれか記載の積層体。

【請求項 5】

最外層がポリアミド系樹脂の層であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の積層体。

【請求項 6】

最内層がポリオレフィン系樹脂の層であることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の積層体。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層体

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）の組成物を用いた積層体に関する、更に詳しくは、レトルト処理後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性に優れ、かつロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、EVOHは、そのガスバリア性や透明性を生かして、食品をはじめとする各種の包装用フィルムとして多用されている。

しかし、かかるEVOHは、親水性であるため熱水への溶解性が高く、ボイル・レトルト用の多層フィルムの中間層としてEVOHを使用した場合には、熱水処理中に溶け出して多層フィルムがデラミネーションを引き起こすことがあり、この欠点を改善するために、EVOHにポリアミド系樹脂を配合した組成物を中間層としてボイル・レトルト用の多層フィルムとして利用されている。

【0003】

そして、かかるボイル・レトルト用多層フィルムのガスバリア性、透明性、ロングラン加工性等の改善を目的として中間層のEVOHとポリアミド系樹脂の組成物にさらにアルカリ金属を配合すること（例えば、特許文献1参照。）や脂肪族金属塩を配合すること（例えば、特許文献2参照。）が知られている。

【0004】

【特許文献1】特開平4-131237号公報

【特許文献2】特開平7-97491号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、いずれの文献の開示技術でもボイル・レトルト処理時のEVOH層の破壊によるデラミネーションの改善効果は認められるものの、最近の厳しい処理条件（例えば、処理時間が従来の30分程度から90分程度と処理時間が長期化）ではまだ改善の余地があり、また、ボイル・レトルト処理後の外観性、ガスバリア性、ロングラン加工性（ゲルや焼けが発生しない）についてもそれぞれ改善効果は認められるものの、更なる改良が必要であり、一方、内容物保護の面で多層フィルムの臭気や着色の防止効果も望まれるようになってきた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで、本発明者は、このような背景下において鋭意研究を重ねた結果、EVOH(A)とポリアミド系樹脂(B)を含有する層(I)とこれに直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂(C)の層(II)を含み、かつEVOH(A)がナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有し、該ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.01～1.5で、さらにリン化合物をリン換算で3～50ppm、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～1000ppm含有してなる積層体が、上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

さらに、本発明においては、ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.02～5であること、あるいはポリアミド系樹脂(B)がカルボキシル基やアミノ基で末端調整されていること、また、EVOH(A)がさらにホウ素化合物を含有することが好ましい実施態様のひとつである。

【発明の効果】

## 【0008】

本発明の積層体は、レトルト処理後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性に優れ、かつロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体に関する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

### 【0009】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるEVOH (A) としては特に限定されないが、エチレン含有量が20～60モル% (さらには23～58モル%、特には25～55モル%)、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上 (さらには95モル%以上、特には99モル%以上) のものが好ましく用いられ、該エチレン含有量が5モル%未満では高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に70モル%を越えると充分なガスバリア性が得られず、さらに酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

### 【0010】

また、該EVOH (A) のメルトフローレート (MFR) (210°C、荷重2160g) は、0.5～100g/10分 (さらには1～50g/10分、特には3～35g/10分) が好ましく、該メルトフローレートが0.5g/10分未満では、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となることがあり、逆に100g/10分を超えるときは、得られるフィルムやシートの厚み精度が低下することがあり好ましくない。

### 【0011】

該EVOH (A) は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

### 【0012】

また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和单量体を共重合していくてもよく、かかる单量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。

### 【0013】

本発明においては、かかるEVOH (A) がナトリウム塩 (M1) および2価の金属塩 (M2) を含有し、かつ該ナトリウム塩 (M1) および2価の金属塩 (M2) の含有量比 (M1/M2) が金属重量換算で0.01～1.5であることが必要で、かかるナトリウム塩 (M1) としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、

ペントデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ノナデカン酸、オレイン酸、カプリン酸、ベヘニン酸、リノール酸、アジピン酸等の有機酸や硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸のナトリウム塩が挙げられ、中でも酢酸ナトリウムが好ましい。

#### 【0014】

また、2価の金属塩(M2)としては、上記の有機酸やホウ酸およびリン酸を除く無機酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩等が挙げられ、中でも酢酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛が好ましい。

#### 【0015】

上記のそれぞれの金属塩の含有量比(M1/M2)は上記のように金属重量換算で0.01～1.5(さらには0.02～5、特には0.03～3)であることが必要で、かかる含有量比が0.01未満では臭気や着色が激しくなり、逆に1.5を越えるとロングラン加工性が不充分となって本発明の目的を達成することが困難となる。

#### 【0016】

EVOH(A)にナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有させるにあたっては、ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の水溶液またはエマルジョンにEVOH(A)を接触させることで含有させることができる。

#### 【0017】

かかる水溶液またはエマルジョンにEVOH(A)を接触させる方法としては特に限定されないが、通常は該水溶液またはエマルジョンにペレット状に成形されたEVOH(A)を投入して攪拌しながら、ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有させることができが好ましい。

#### 【0018】

また、かかるEVOH(A)は、リン化合物をリン換算で3～50ppm(さらには5～40ppm、特には10～30ppm)含有していることも必要で、かかる含有量が3ppm未満では臭気や着色が激しく、逆に50ppmを越えるとロングラン加工性が不充分となって本発明の目的を達成することが困難となる。

#### 【0019】

かかるリン化合物としては、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸水素カルシウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2カリウム等を挙げることができ、中でもリン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸水素カルシウムが好ましい。

かかるリン化合物も上記の金属塩と同様の方法で含有させることができる。

#### 【0020】

さらに、かかるEVOH(A)は、ヒンダードフェノール系化合物を10～1000ppm(さらには15～500ppm、特には20～200ppm)含有していることも必要で、かかる含有量が10ppm未満では臭気や着色が激しくなり、逆に1000ppmを越えると臭気や着色が激しくなって本発明の目的を達成することが困難となる。

かかるヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス【メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタン、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロシンナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペントエリトリトルテトラキス【3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオール-ビス【3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,

5-トリアジン、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルfosfonatoジエチルエステル、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイト、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、イソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3,9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5·5)ウンデカン等を挙げることができ、中でもペンタエリトリトルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好適に用いられる。

かかるヒンダードフェノール系化合物も上記の金属塩と同様の方法で含有させることができる。

### 【0021】

また、本発明においては、EVOH (A) がホウ素化合物を含有量していることが製膜安定性の点で好ましく、かかるホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられる。

### 【0022】

かかるホウ素化合物の含有量は特に限定されないが、EVOH (A) 100重量部に対してホウ素換算で0.001~0.1重量部(さらには0.002~0.08重量部、特に0.005~0.05重量部)になるように含有させることができ、かかる含有量が0.001重量部よりも少ないとときは添加効果が充分に発揮されないことがあり、逆に0.1重量部よりも多いときはフィルム等の成形物中にフィッシュアイが多数発生して好ましくない。

### 【0023】

EVOH (A) にホウ素化合物を含有させるにあたっても上記の金属塩と同様の方法で

含有させることができる。

#### 【0024】

さらには、EVOH (A) として、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上（さらには5～25モル%、特には8～20モル%）異なり、及び／又はケン化度が1モル%以上（さらには1～15モル%、特には2～10モル%）異なり、及び／又はMFRの比が2以上（さらには3～20、特には4～15）であるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、さらに柔軟性、膜厚安定性等が向上するので有用である。異なる2種以上のEVOH（ブレンド物）の製造方法は特に限定されず、例えばケン化前のEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）の各ペーストを混合後ケン化する方法、ケン化後の各EVOHのアルコールまたは水とアルコールの混合溶液を混合する方法、各EVOHを混合後溶融混練する方法などが挙げられる。

#### 【0025】

本発明に用いられるポリアミド系樹脂（B）としては、具体的にポリカブロミド（ナイロン6）、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カブロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6/12）、カブロラクタム／ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6/9）、カブロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6/66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12/66）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26/66）、カブロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66/610）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6/66/610）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシリジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられるが、本発明では、カルボキシル基やアミノ基で末端が調整されたポリアミド系樹脂が好適に用いられる。

#### 【0026】

かかる末端が調整されたポリアミド系樹脂としては、カブロアミドを主たる構成単位とし、末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量【X】および末端アミノ基含有量【Y】が、 $\{(100 \times [Y]) / ([X] + [Y])\} \geq 5$ （ただし、【X】、【Y】の単位は $\mu\text{eq/g}$ ・ポリマー）を満足するように調整したポリアミド系樹脂が用いられる。

#### 【0027】

上記における末端調節剤としては、炭素数2～23のカルボン酸、炭素数2～20のジアミンが用いられる。ここで炭素数2～23のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリトレイン酸、バルメチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸等）、脂環式モノカルボン酸（シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等）などがあげられる。

#### 【0028】

炭素数2～20のジアミンとしては、脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、トリメチレ

ンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペニタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、2, 2, 4- (または2, 4, 4-) トリメチルヘキサメチレンジアミン) 等) 、脂環式ジアミン (シクロヘキサンジアミン、ビス-(4, 4'-アミノシクロヘキシル) メタン等) 、芳香族ジアミン (キシリレンジアミン等) などが挙げられる。

#### 【0029】

また、上記のモノカルボン酸のほかに、脂肪族ジカルボン酸 (マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカヘキサンジオニン酸、テトラデカヘキサンジオニン酸、ヘキサデカヘキサンジオニン酸、ヘキサデセンジオニン酸、オクタデカヘキサンジオニン酸、オクタデセンジオニン酸、エイコサジオニン酸、エイコセンジオニン酸、ドコサンジオニン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸等) 、脂環式ジカルボン酸 (1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等) 、芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸等) などのジカルボン酸類を使用したり併用したりすることもできる。

#### 【0030】

ポリアミドの重合度は、特に限定はされないが、JIS K 6810に準じて測定される相対粘度で1.7~5.0、殊に2.0~5.0であることが好ましい。

#### 【0031】

ポリアミドの重合方法としては、溶融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、あるいはこれらを組合せた方法を採用することができる。又、ポリアミド原料としては、より良好な耐ボイル性及び耐レトルト性が得られるという点より、一カプロラクタムが特に好ましい。

#### 【0032】

本発明の積層体は、上記のEVOH (A) 及びポリアミド系樹脂 (B) を含有する層 (I) を含むもので、かかる層 (I) 中のEVOH (A) とポリアミド系樹脂 (B) の含有割合は特に限定されないが、(B) を(A) 100重量部に対して10~40重量部 (さらには15~35重量部、特には20~30重量部) 含有させることが好ましく、かかる含有量が10重量部未満ではレトルト処理後の外観性や耐デラミネーションが低下する傾向にあり、逆に40重量部を越えるとロングラン加工性が低下する傾向にあり好ましくない。

#### 【0033】

なお、かかる層 (I) には本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド (例えばステアリン酸アミド等) 、不飽和脂肪酸アミド (例えばオレイン酸アミド等) 、ビス脂肪酸アミド (例えばエチレンビスステアリン酸アミド等) 、低分子量ポリオレフィン (例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等) などの滑剤、有機酸 (例えば酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸等) 、無機酸 (例えばホウ酸、リン酸等) 、無機塩 (例えばハイドロタルサイト等) 、可塑剤 (例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコールなど) 、酸素吸収剤 (例えば還元鉄粉類、亜硫酸カリウム、アスコルビン酸、ハイドロキノン、没食子酸など) 、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、充填材 (例えば無機フィラー等) 、他樹脂 (例えばポリオレフィン、ポリエステル等) などを配合しても良い。また、後述の層 (II) においても同様に配合することも可能である。

#### 【0034】

本発明において、上記の層 (I) と共に積層される層 (II) は、ポリアミド系樹脂 (C) の層で、かかるポリアミド系樹脂 (C) は上記のポリアミド系樹脂 (B) に記載のものから選択することができ、中でもナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66を用いることが好ましい。

#### 【0035】

本発明の積層体は、上記の層(I)及び層(II)を含有するもので、かかる積層体について説明する。

該積層体を製造するに当たっては、層(I)及び層(II)が直接あるいは接着層又は他の層を介して積層されれば良く、積層方法としては、例えば層(I)と層(II)を直接あるいは接着層又は他の層を介して溶融押出する方法、あるいは層(II)または(I)に層(I)または(II)を同様に溶融押出ラミネートする方法、層(I)と層(II)とを直接あるいは接着層又は他の層を介して共押出する方法、層(I)と層(II)とを直接あるいは他の層を介して有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。上記の溶融押出し時の溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

### 【0036】

かかる他の層としては、熱可塑性樹脂を用いることが有用で、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン(炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂(共重合ポリアミドも含む)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、更には他のEVOH等が挙げられるが、積層体の特性(特に強度と外観)等の実用性の点から、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)が好ましく用いられ、特に延伸性、透明性、柔軟性に優れたポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、ポリエチレンが好ましい。

### 【0037】

積層体の層構成は、層(I)をa(a1、a2、…)、層(II)をb(b1、b2、…)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をc(c1、c2、…)とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、b/a/b、b/a1/a2、b/a/c、b/a/c1/c2、b/c1/a/c1/c2、b/a/b/c等任意の組合せが可能で、特に、b/a/b、b/a/c、b/a/c1/c2、b/c1/a/c1/c2、b/a/b/cの層構成が好ましい。

### 【0038】

なお、上述のように各積層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、a、b、cの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(上述のオレフィンの単独又は共重合体)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られたカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001～3重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.0

3～0.5重量%である。該量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、層(I)や(II)の樹脂や樹脂組成物、または他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはc層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

#### 【0039】

積層体の各層の厚みは、層構成、cの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は3～500μm(さらには5～200μm)、b層は3～5000μm(さらには5～1000μm)、c層は10～5000μm(さらには30～1000μm)、接着性樹脂層は5～400μm(さらには10～150μm)程度の範囲から選択される。a層が5μm未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に500μmを越えると耐衝撃性等が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が10μm未満では剛性が不足し、逆に5000μmを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくなく、c層が10μm未満では剛性が不足し、逆に5000μmを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくなく、接着性樹脂層が5μm未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に400μmを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。

#### 【0040】

該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、さらに該積層体の物性を改善したり目的とする任意の容器形状に成形するためには加熱延伸処理を施すことも好ましい。ここで加熱延伸処理とは、熱的に均一に加熱されたフィルム、シート、パリソン状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラや偏肉、デラミ等の生じない、ガスバリア性に優れた延伸成形物が得られる。

#### 【0041】

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60～170℃、好ましくは80～160℃程度の範囲から選ばれる。

#### 【0042】

延伸が終了した後、次いで熱固定を行ふことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50～130℃、好ましくは70～120℃で、2～300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

#### 【0043】

かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

#### 【0044】

上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル、パウチ、袋等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味

料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、本発明では、特に外観性に優れたフィルムが得られる点から、内容物を美しく見せる食品や医薬品等の包装用途に有用である。

### 【実施例】

#### 【0045】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。

#### 【0046】

EVOH (A) および樹脂組成物中のホウ素化合物含有量の測定については、EVOH (A) および樹脂組成物をアルカリ溶融してICP発光分光分析法によりホウ素を定量することにより行った。

また、アルカリ(土類)金属含有量の測定については、EVOH (A) および樹脂組成物を灰化後、塩酸水溶液に溶解して原子吸光分析法によりアルカリ(土類)金属を定量することにより行った。

#### 【0047】

##### 実施例1

EVOH(エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210°C、荷重2160g)、ホウ酸含有量がホウ素換算で0.03%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm含有、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm含有、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm含有、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを100ppm含有] (A) 100部、末端封鎖ナイロン(末端カルボキシル基含有量[X] 20μeq/g、末端アミノ基含有量[Y] 26μeq/gで、 $\{(100 \times [Y]) / ([X] + [Y])\} = (100 \times 26) / (20 + 26) = 56.5 \geq 5$ を満足。具体的にはオートクレーブ中にε-カプロラクタム60kg、水1.2kgおよびオクタデシルアミンをε-カプロラクタム1モルに対し6.78megとなるように仕込み、窒素雰囲気下に密閉して250°Cに昇温し、搅拌下に2時間加压下にて反応を行った後、放压して180Torrまで減压して2時間反応を行い、ついで窒素を導入して常圧に戻した後、搅拌を止めて内容物をストランドとして抜き出してチップ化し、沸水で未反応モノマーを抽出除去して乾燥したもの。) (B) 40部を30mmφ二軸押出機に供して混練後、目的とする樹脂組成物のペレットを得た。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

#### 【0048】

得られた樹脂組成物(ペレット)を用いて、本発明の積層体を作製して、レトルト後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性の評価を以下の要領で行った。

#### 【0049】

##### (外観性)

上記の樹脂組成物(I)、ナイロン-6(三菱エンジニアリングプラスチックス社製「NOVAMID 1022-1」)(C)、ポリプロピレン(日本ポリケム社製「FL6CK」)(D)及び接着性樹脂(三井化学社製「ADMER QF500」、無水マレイン酸変性ポリプロピレン)(E)を、フィードブロック式共押出多層フィルム成形機(グンゼ産業社製)に供給して、 $(C) / (I) / (E) / (D) = 20 / 20 / 10 / 80$ (μm;厚み)の層構成を有する積層体(多層フィルム)を成形して、得られた多層フィルムの(D)層が内側になるように四方シールし、蒸留水150mlを内包する15cm×15cmのパウチを作製して、このパウチを121°Cで90分間レトルト処理し、取り出し直後のパウチ外観を目視観察して以下のように評価した。

○・・・全体的に透明性が高く、ムラがない

△・・・局所的に白化が認められる

×・・・全体的にムラ状の白化が認められる

#### 【0050】

##### (耐デラミネーション)

上記のレトルト直後のパウチ断面を10箇所観察して、樹脂組成物(I)層中に発生したデラミネーション(樹脂組成物層(I)の破壊による空孔)を目視観察して以下のように評価した。

○・・・デラミネーションが2個所未満

△・・・デラミネーションが3個所以上5個所未満

×・・・デラミネーションが5個所以上

#### 【0051】

##### (ガスバリア性)

上記のレトルト後のパウチから切り出した多層フィルムの酸素透過度(OTR)を測定してレトルト前のそれと比較して、【レトルト後の酸素透過度】／【レトルト前の酸素透過度】の比を求めて以下のように評価した。

なお、測定にはMOCON社製の酸素透過度測定装置「OX-TRAN 2／20」を用いて、20°C、Dry条件下で行った。また、レトルト直後の酸素透過度はレトルト後2時間以内の最低の数値を採用した。

○・・・比が6.0未満

△・・・比が6.0以上10.0未満

×・・・比が10.0以上

#### 【0052】

また、下記の要領でロングラン加工性、臭気、着色の評価を行った。

##### (ロングラン加工性)

上記の積層体(多層フィルム)の成形を120時間継続して行って、得られた積層体を目視観察して、100cm<sup>2</sup>あたりに発生する直径0.2mm以上のゲルや焼けの状態を調べて以下のように評価した。

○・・・発生が5個未満

△・・・発生が6～10個

×・・・11個以上発生

#### 【0053】

##### (臭気)

上記の積層体(多層フィルム)を成形後30分以内に20cm×20cmの大きさに切り出し、多層フィルムの(D)層が内側になるように四方シールし、内容物を含まないパウチを作製した。さらに比較サンプルとしてEVOH(A)単独を用いた多層フィルムの比較用パウチを用意した。これらパウチを121°Cで90分間レトルト処理を行い、レトルト終了1時間後と1週間後のパウチ内部臭気を実際に嗅いで以下のように評価を行った。

○・・・比較用パウチと同等の臭気を感知した

△・・・1週間後には多少臭気がしたが1時間後では比較パウチと同等の臭気を感知した

×・・・1時間で比較パウチ以上の臭気を感知した

#### 【0054】

##### (着色)

上記の積層体(多層フィルム)を成形後30分以内に20cm×20cmの大きさに切り出し、多層フィルムの(D)層が内側になるように四方シールし、200ccの蒸留水を充填したパウチを作製した。さらに比較サンプルとしてEVOH(A)単独を用いた多層フィルムの比較パウチを用意した。これらパウチを135°Cで180分間でレトルト処理を行い、レトルト終了1週間後のパウチ色調を目視にて以下のように評価を行った。

○・・・比較パウチより着色せずに元の色調を保持していた

△・・・若干の着色はあったが比較パウチと同等のであった

×・・・比較サンプルよりも着色が著しかった

### 【0055】

#### 実施例2

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.2 g/10分 (210°C、荷重2160g) で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で220 ppm、ステアリン酸亜鉛を亜鉛換算で30 ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25 ppm、ペンタエリトリトールテトラキス [3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを100 ppmそれぞれ含有するEVOH (A) を用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比 (M1/M2) は7.3であった。

### 【0056】

#### 実施例3

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.2 g/10分 (210°C、荷重2160g) で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1 ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35 ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25 ppm、ペンタエリトリトールテトラキス [3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを100 ppm含有それぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比 (M1/M2) は0.03であった。

### 【0057】

#### 実施例4

実施例1において、末端封鎖ナイロン (B) に変えてナイロン-6を用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

### 【0058】

#### 実施例5

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.4 g/10分 (210°C、荷重2160g) のEVOHを用いた以外は同様に樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

### 【0059】

#### 実施例6

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.2 g/10分 (210°C、荷重2160g) で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で150 ppm、ステアリン酸カルシウムをカルシウム換算で150 ppm、リン酸をリン換算で25 ppm、ペンタエリトリトールテトラキス [3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを100 ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比 (M1/M2) は1.0であった。

### 【0060】

#### 比較例1

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR 3.2 g/10分 (210°C、荷重2160g) で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で150 ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で5 ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25 ppm、ペンタエリトリトールテトラキス [3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを100 ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は3.0であった。

#### 【0061】

##### 比較例2

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で120ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.008であった。

#### 【0062】

##### 比較例3

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

#### 【0063】

##### 比較例4

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で80ppm、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

#### 【0064】

##### 比較例5

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を5ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

#### 【0065】

##### 比較例6

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリルテトラキス[3-(3,5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1200ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

【0066】

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0067】

(表1)

	外観性	耐デラミネーション	ガスバリア性	ロングラン加工性	臭気	着色
実施例 1	○	○	○	○	○	○
〃 2	△	○	○	○	○	○
〃 3	○	△	○	○	○	○
〃 4	○	○	△	△	△	○
〃 5	○	○	○	△	△	△
〃 6	○	○	○	△	○	△
比較例 1	○	×	△	×	△	×
〃 2	○	×	△	×	△	×
〃 3	○	○	○	×	×	△
〃 4	×	○	○	×	×	×
〃 5	○	○	△	×	×	×
〃 6	○	○	○	×	×	×

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の積層体で構成されるカップ、トレイ、チューブ、ボトル、パウチ、袋等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、特に一般食品や医薬品の等のトルト殺菌やボイル殺菌用途に有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 レトルト殺菌処理時の外観性、耐デラミネート特性、ガスバリア性、さらにはロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）とポリアミド系樹脂（B）を含有する層（I）とこれに直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂（C）の層（II）を含み、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）がナトリウム塩（M1）および2価の金属塩（M2）を含有し、該ナトリウム塩（M1）および2価の金属塩（M2）の含有量比（M1/M2）が金属重量換算で0.01～1.5で、さらにリン化合物をリン換算で3～50 ppm、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～1000 ppm含有してなることを特徴とする積層体。

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 1 0 1

19970421

住所変更

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タ

ワーイースト

日本合成化学工業株式会社